Die Kondensationen

von

Di- und Triphenylcarbinol

mit

einwertigen Phenolen und Phenoläthern.

Von

Dr. Theodor Seeberg.

Die Kondensationen

von

Di- und Triphenylcarbinol

mit

einwertigen Phenolen und Phenoläthern.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Theodor Seeberg

aus Tuckum (Russland).

ACAD. LEGIS BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

—

1910

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz in der Zeit vom November 1907 bis zum Juni 1909 ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki, für die freundliche Anregung und Leitung dieser Arbeit sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0037

EINLEITUNG.

Ähnlich wie die Aldehyde sind auch die Alkohole imstande, Kondensationen einzugehen, bei denen der Alkoholrest an ein Kohlenstoffatom der andern Reaktionskomponente gebunden wird. Die erste Kondensation dieser Art haben Victor Meyer und Wurster im Jahre 1873 angegeben[1]. Sie fanden, daß Benzylalkohol und Benzol mit einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur in guter Ausbeute Diphenylmethan lieferten:

$$C_6H_5 . CH_2OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + H_2O \quad .$$

Schon im Jahre darauf zeigte Hemilian[2], daß auch der einfachste sekundäre, rein aromatische Alkohol, das Benzhydrol, mit Benzol die analoge Reaktion bei 130 bis 140° eingeht, wenn Phosphorpentoxyd als wasserentziehendes Mittel verwendet wird:

$$(C_6H_5)_2CHOH + C_6H_6 = (C_6H_5)_3CH + H_2O \quad .$$

Auch Toluol[3] und die Xylole[4] lassen sich mit Benz-

[1] Ber. **6**, 963 (1873).

[2] Ber. **7**, 1204 (1874).

[3] Hemilian, Ber. **7**, 1209 (1874). Vergl. E. und O. Fischer, Ber. **16**, 2369 (1883) sowie Bistrzycki und Gyr, Ber. **37**, 659 (1904).

[4] Hemilian, Ber. **16**, 2360 (1883) und **19**, 3061 (1886).

hydrol kondensieren. Ähnlich wie dieses reagieren gewisse Kernhomologe [1] und manche Substitutionsprodukte desselben.

Unter den letzteren verdient eine besondere Erwähnung die Benzilsäure, ein am Methankohlenstoff carboxyliertes Benzhydrol, deren Kondensation mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern u. s. w. im hiesigen Laboratorium seit 1901 ausführlich studiert worden ist [2].

Das Benzhydrol selbst ist dagegen nicht sehr eingehend auf seine Kondensationsfähigkeit untersucht worden. Es wurde zwar festgestellt, daß es sich mit Dimethylanilin [3], Monomethylanilin [4] und mit Anilin [5] selbst zu vereinigen imstande ist. Allein viel größeres Interesse fanden die entsprechenden Reaktionen des p.p'-Tetramethyldiaminobenzylhydrols, des sogenannten Michler'schen Hydrols, das sowohl mit nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wie mit Aminen, Sulfon- und Carbonsäuren und endlich auch mit Phenolen oder Naphtholen kondensiert wurde [6].

Erst in neuester Zeit wurde auch das Studium des Benzhydrols selbst wieder aufgenommen. Bistrzycki

[1] E. und O. Fischer, Ann. der Chem. **194,** 256 (1878); ferner Elbs, J. pr. Chem. N. F. **35,** 476, 484, 498 (1887).

[2] Vgl. z. B.: Bistrzycki und Wehrbein, Ber. **34,** 3063 (1901). Bistrzycki und Nowakowski, Ber. **34,** 3079 (1901).

[3] Otto Fischer, Ber. **11,** 951 (1878). Ann. der Chem. **206,** 113 (1881).

[4] v. Baeyer und Villiger, Ber. **37,** 2858 (1904).

[5] O. Fischer, Ber. **13,** 674 (1880) und **24,** 727 (1881); O. Fischer und Roser, Ann. d. Chem. **206,** 155 (1881).

[6] Vgl. die Literatur hierüber bei C. Bodmann, Beiträge zur Kenntnis der Tri- und der Diphenylmethan-Reihe, Inaug.-Dissertation. Freiburg, Schweiz (1908), S. 10—11; sowie ferner Winther, Patente der organischen Chemie, Bd. 2 S. 129—146.

und Vlekke untersuchten nämlich seine Paarung mit Phenolen [1] und fanden, daß es in Benzollösung unter Vermittlung von Zinntetrachlorid oder Zinkchlorid z. B. mit dem gewöhnlichen Phenol leicht unter Bildung von p-.Oxytriphenylmethan reagiert:

$$(C_6H_5)_2CHOH + C_6H_5OH =$$
$$(C_6H_5)_2CHC_6H_4OH + H_2O \quad .$$

Auf diese Reaktion muß unten noch näher eingegangen werden; vorerst aber sei erwähnt, daß in den letzten Jahren auch die Kondensation von Benzhydrol (sowie von Michlers Hydrol) mit Chinonen untersucht worden ist [2], sowie daß ganz vor kurzem Fosse [3] die Einwirkung von Benzhydrol auf saure Methylenverbindungen geschildert hat.

In diesem Zusammenhange möge endlich noch darauf hingewiesen werden, daß das Triphenylcarbinol, der einfachste rein aromatische tertiäre Alkohol, vor nicht langer Zeit mit Phenol [4] sowie mit Anilin [5] kondensiert worden ist.

Die Kondensation aliphatischer Alkohole mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen oder andern Alkoholen ist gleichfalls schon mehrfach, wenn auch noch nicht hinreichend, untersucht worden [6].

[1] Ber. **35,** 3137, Anm. (1902) und Ber. **36,** 3561 (1903).

[2] Möhlau, Ber. **31,** 2351 (1898). — Möhlau und Klopfer, Ber. **32,** 2146 (1899).

[3] Bull. Soc. chim. de France (4) **3,** 1075—1080. 20/II, 1908, wo die frühere Literatur zitiert ist.

[4] v. Baeyer und Villiger, Ber. **35,** 3018 (1902). — Bistrzycki und Gyr, Ber. **37,** 660 (1904).

[5] Ullmann und Münzhuber, Ber. **36,** 407 (1903).

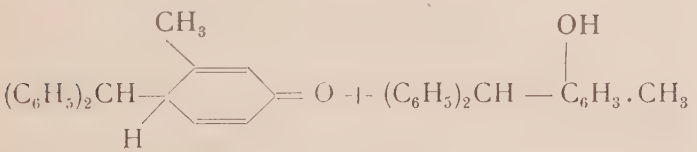
[6] Vgl. z. B. die Angaben von Kempf in Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. II., S. 349.

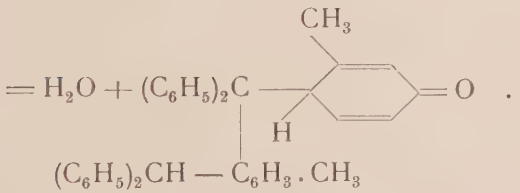
Die vorliegende Arbeit schließt sich an die oben erwähnte Abhandlung von Bistrzycki und Vlekke über die Paarung von Benzhydrol mit Phenolen an. Diese Autoren haben festgestellt, daß das Hydrol leicht auf Phenole reagiert, wenn beide Komponenten in Benzollösung unter Zusatz von Zinntetrachlorid kurze Zeit gekocht werden. Der Eintritt des Hydrolrestes erfolgt in die Para-Stellung, was sich daraus ergibt, daß der entstehende Körper identisch ist mit dem p-Oxytriphenylmethan, das Bistrzycki und Herbst[1] aus der p-Oxytriphenylessigsäure erhalten haben (deren Konstitution auf verschiedenen Wegen sichergestellt worden ist), indem sie die Säure durch Abspaltung von Kohlenoxyd in p-Oxytriphenylcarbinol überführten und dieses reduzierten.

Bei der Kondensation von Phenol mit Benzhydrol nennt Vlekke[2] die Ausbeute schwankend. Viel merkwürdiger indessen ist, was bei der Übertragung der Kondensation auf die Kresole beobachtet wurde: Während das o-Kresol normal reagiert und ein 3-Methyl-4-oxytriphenylmethan liefert, das von Bistrzycki und Zurbriggen[3] bereits früher beschrieben worden war, ergibt das m-Kresol das erwartete Methylphenolprodukt nur in untergeordneter Menge neben einem Körper, der seiner Zusammensetzung nach durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Methyloxytriphenylmethan entstanden zu sein scheint, jedoch bestimmt keinen Phenoläther vorstellt. Das p-Kresol, mit dem sich Bistrzycki und Vlekke übrigens nicht sehr eingehend beschäftigt haben, gibt gleichfalls kein

[1] Ber. **35,** 3137 (1902).
[2] Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz), 1905, S. 28.
[3] Ber. **36,** 3561 (1903).

einheitliches Produkt. Den eben erwähnten anhydridartigen Körper aus m-Kresol haben die genannten Forscher dagegen etwas genauer untersucht, ohne jedoch über seine Natur ins Klare zu kommen. Sie stellten fest, daß dieses Produkt, dessen Molekulargröße sie nach dem Beckmann'schen Siedeverfahren ermittelten, in kalter oder heißer Normalkalilauge « fast vollständig » unlöslich sei, dennoch aber eine Hydroxylgruppe enthalte, weil es ein Monoacetylprodukt zu bilden imstande sei. Unter der nicht streng bewiesenen Annahme, daß der fragliche Körper wirklich durch Anhydrisierung von zwei Molekülen m-Kresyldiphenylmethan entstanden wäre (vergl. Seite 27), diskutieren Bistrzycki und Vlekke seine Konstitutionsformel und stellen als « nicht ganz unmöglich » folgendes Schema seiner Bildung auf:





Die erste Formel dieser Gleichung entspricht einer chinoïden Form des m-Kresyldiphenylmethans, wobei zu bemerken ist, daß Bistrzycki und Herbst[1] für gewisse Oxycarbinole Nebenformen nachgewiesen haben,

[1] Ber. **36,** 3568 (1903).

die sie als chinoïd auffassen. Das nach obiger Gleichung gebildete Produkt würde die Zusammensetzung des vorliegenden Anhydrids besitzen, auch die Bildung eines Monoacetylderivates (nach Umlagerung in die normale Phenolform) verständlich erscheinen lassen und doch kein freies Hydroxyl enthalten. Allein Bistrzycki und Vlekke machen selbst gegen diese Formulierung geltend, daß die Verbindung farblos ist, während die chinoïde Struktur eine wenn auch nur schwache (gelbliche) Färbung erwarten ließe.

Mit Rücksicht auf diese merkwürdigen Resultate schien es durchaus erwünscht, sowohl das Anhydrid wie auch überhaupt die Kondensation von Benzhydrol mit andern Phenolen [1] eingehender zu untersuchen, eine Aufgabe, der ich mich auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki gern unterzogen habe. Im Laufe der Arbeit wurden Beobachtungen gemacht, die Veranlassung gaben, auch das Triphenylcarbinol mit Kresolen zu kondensieren im Anschluß an die oben (S. 9) genannten Versuche von A. v. Baeyer und Villiger sowie von Bistrzycki und Gyr. Endlich wurde auch die Kondensation einfacher Phenol*äther* mit Benzhydrol in den Kreis der Untersuchung gezogen. Über die Einzelheiten berichtet der experimentelle Teil.

[1] Nach dem Abschluß der vorliegenden Untersuchung erschien eine Arbeit von F. G. Pope und H. Howard, Zentralbl., **1910,** I, 920, über die Paarung von 2,4-Dioxybenzhydrol mit p-Kresol, Resorcin, p-Toluidin etc., auf welche hier nur verwiesen werden kann.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

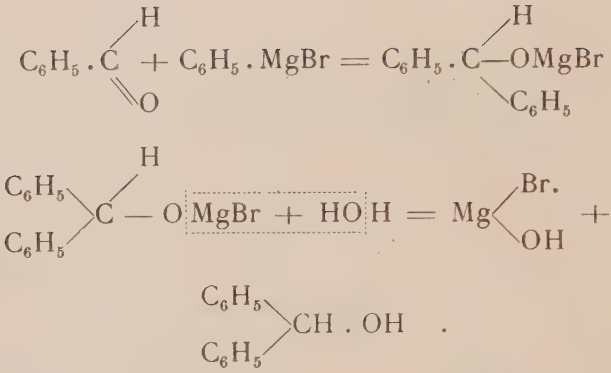
Zur Darstellung des *Benzhydrols* wurde anfänglich nach den Angaben von Linnemann [1] verfahren.

A. 50 g Benzophenon wurden in 450 g Alkohol von 90 Gewichtsprozent gelöst und bei Zimmertemperatur allmählich mit 350 g fein gestoßenem, 4 %-igem Natriumamalgam versetzt. Es ist darauf zu achten, daß eine etwaige anfängliche Wärmeentwickelung nicht zu hoch steigt. Die Reduktion dauerte ungefähr acht Tage. Die Alkalinität der Reaktionsflüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit mit Salzsäure abgeschwächt. Wurde diese Lösung in kaltes Wasser gegossen, so schied sich das Produkt teils flockig, teils schön kristallisiert aus. Es wurde getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert, wobei es sofort rein erhalten wurde: Lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 67,5°.

B. Da sich diese Bereitungsweise als etwas langwierig erwies, so wurde das Benzhydrol später hauptsächlich nach der Barbier-Grignard'schen Reaktion [2] aus Benzaldehyd und Phenylmagnesiumbromid bei Gegenwart von absolutem Äther hergestellt:

[1] Ann. der Chemie **133,** 6 (1865).

[2] Vgl. bezüglich dieser Benennung der Reaktion: Barbier, Bull. de la Soc. chim. (IV) **7,** 206 (1910).



Dabei wurden im wesentlichen die bewährten Angaben von Tissier und Grignard[1] und v. Baeyer und Villiger[2] befolgt.

Da es zur Ausführung der Barbier-Grignard'schen Reaktion ein Haupterfordernis ist, daß sämtliche Apparate und Reagentien absolut trocken sind, so wurde der dazu verwendete Äther nach der Vorschrift von Ullmann und Münzhuber[3] folgendermaßen getrocknet:

600 g Äther werden mit einer erkalteten Mischung von 50 ccm destillierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser in einem Scheidetrichter gehörig geschüttelt, wobei die Schwefelsäure den vorhandenen Alkohol und das Wasser fast vollständig bindet. Nachdem sich die Schichten getrennt haben, läßt man die Ätherschicht in eine dickwandige Flasche fließen, in die man etwa 2 g metallisches, in feine Fäden gepreßtes Natrium hineingebracht hat. Man verschließt die Flasche hierauf mit

[1] Compt. rend. **132,** 1182 (1901).

[2] Ber. **35,** 3025 (1902).

[3] Ber. **36,** 406, Anm. 2 (1903); vgl. F. Ullmann, Travaux pratiques de Chim. organ. Paris, 1904, S. 125.

einem Chlorcalciumrohr und läßt sie stehen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat. Der dann vom Natrium abgegossene Äther erweist sich bei der Herstellung des Benzhydrols als genügend trocken.

Die Darstellung des Benzhydrols [1] gestaltet sich in folgender Weise: 0,6 g Magnesiumspäne oder dünnes Magnesiumband von etwa 2 mm Breite, das man zwischen feiner Schmirgelleinwand blank gerieben, darauf mit Filtrierpapier abgeputzt und in Stücke von 1 bis 2 cm Länge zerschnitten hat, werden in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben unter Zusatz eines Körnchens Jod mit einer Mischung von 62,8 g konstant siedendem, vollkommen trockenem Brombenzol und 200 ccm absolutem Äther übergossen. Erhitzt man das Gemisch auf einem Wasserbade, so tritt, falls die Materialien rein und vollkommen trocken waren, schon nach wenigen Minuten die Reaktion ein, d. h. auch ohne äußere Erwärmung bleibt der Äther im Sieden. Nach $^1/_4$-$^1/_2$ Stunde ist fast alles Magnesium in Lösung gegangen und das Sieden des Äthers hört auf, worauf man noch $^1/_4$ Stunde auf dem Sicherheitswasserbade mäßig erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die ätherische Phenylmagnesiumbromidlösung tropfenweise in eine Mischung von 42,4 g frisch destilliertem Benzaldehyd mit 120 ccm absolutem Äther, die man durch Eiswasser gut kühlt, unter dauerndem Umschütteln vorsichtig eingetragen, wobei unter lebhafter Reaktion sich zunächst ein gelber und schließlich ein weißer Niederschlag bildet. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit Eis und dann unter Kühlung allmählich mit einer Mischung aus je 60 ccm konzentrierter Salz-

[1] Siehe L. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, 7. Auflage (1905), S. 310.

säure und Wasser, nimmt das ausgeschiedene Benzhydrol mit käuflichem Äther auf, hebt die ätherische Schicht von der wässerigen ab und schüttelt jene zur Entfernung von Benzaldehyd mit wässeriger Natriumbisulfitlösung gut durch. Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Kristallmasse wird auf einem Tonteller abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert, wobei das Benzhydrol in sehr reinem Zustande und in einer Ausbeute von 55 g, d. h. 75 % der theoretisch möglichen erhalten wurde.

Nach dem Abschluß der vorliegenden Arbeit sind zwei weitere Darstellungsmethoden des Benzhydrols aus Benzophenon bekannt geworden, auf die hier verwiesen sei: O. Diels und R. Rhodius[1] haben die Reduktion mit Natriumamylatlösung durchgeführt, Ch. Marschalk[2] statt dessen zu dem gleichen Zwecke Calciumspäne und absoluten Alkohol verwendet.

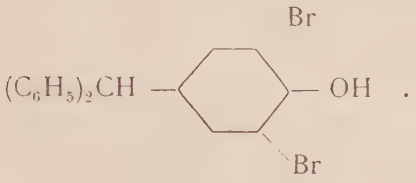
Das *Triphenylcarbinol* wurde von der Firma E. Merck, Darmstadt, alle übrigen Präparate von C. A. F. Kahlbaum, Filiale Zürich, bezogen.

[1] Ber. **42,** 1076 (1909).
[2] Ber. **43,** 642 und 1701 (1910).

Nachträge zur

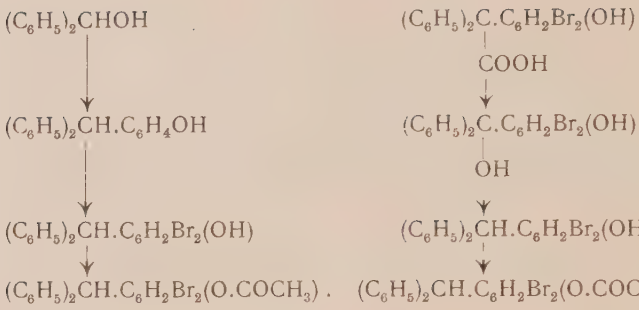
Kondensation des Benzhydrols mit Phenol.

3,5-Dibrom-4-oxytriphenylmethan,



Wie schon in der Einleitung (S. 8 u. 9) erwähnt, haben Bistrzycki und Vlekke das p.-Oxytriphenylmethan, das sie durch Kondensation von Benzhydrol mit Phenol erhielten, mit dem Produkt identifiziert, das Bistrzycki und Herbst [1] durch Reduktion von p-Oxytriphenylcarbinol gewonnen hatten. Eine analoge Identifizierung wurde jetzt ausgeführt, durch Bromierung und Acetylierung des Benzhydrolproduktes und Vergleich der erhaltenen Verbindung mit derjenigen, zu welcher Bistrzycki und Herbst [2] gelangt waren, indem sie die dibromierte p.-Oxytriphenylessigsäure [3] durch Abspaltung von Kohlenoxyd in das entsprechende Carbinol überführten, dieses mit Zink und Eisessig reduzierten und acetylierten:

[1] Ber. **35,** 3137 (1902).
[2] Ber. **34,** 3078 (1901) und **35,** 3139 (1902).
[3] Bistrzycki und Nowakowski, Ber. **34,** 3068 (1901).



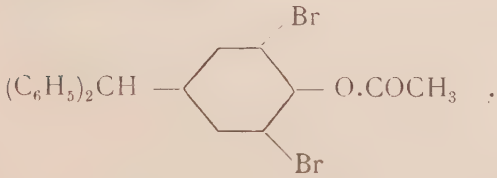
Zu einer Lösung von 2,5 g p-Oxytriphenylmethan (S. 20) in 100 ccm Eisessig wurde eine solche von 3 g Brom in 10 ccm Eisessig in der Kälte, unter Umschütteln, in Anteilen hinzugegeben und das Gemisch 2 Stunden auf einem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei ein lebhaftes Entweichen von Bromwasserstoff beobachtet wurde. Nach dem Erkalten der Lösung fiel bei allmählicher Zugabe von Wasser das Bromprodukt krystallinisch aus in einer Ausbeute von 75 % der theoretisch möglichen. Da es noch gelb gefärbt war, wurde es zur Reinigung in ½-normaler Kalilauge gelöst. Wurde zu dieser filtrierten Lösung analytische Kalilauge hinzugesetzt, so schied sich das Kaliumsalz des Bromkörpers aus, das abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Kohlendioxyd zersetzt wurde. Das auf diese Art gereinigte Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert, wobei es in Prismen erhalten wurde, die nach vorhergehendem Erweichen bei 130° schmolzen.

In Benzol, Äther und Chloroform ist der Körper schon in der Kälte löslich, in absolutem Alkohol beim Anwärmen, in Eisessig erst beim Kochen ; in siedendem Ligroin ist er sehr schwer löslich.

Er erwies sich also im Schmelzpunkt und in den Löslichkeitsverhältnissen als identisch mit dem von

Bistrzycki und Herbst erhaltenen Produkt, das bei 131° schmilzt. Die kleine Schmelzpunktsdifferenz ist ohne Belang [1]. Auch das Acetylderivat der vorstehend beschriebenen Verbindung, das wie folgt dargestellt wurde, zeigte keine nennenswerten Abweichungen von den Eigenschaften des Acetylproduktes von Bistrzycki und Herbst.

3,5-Dibrom-4-acetoxytriphenylmethan,



2 g 3,5-Dibrom-4-oxytriphenylmethan (S. 17) wurden mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats gemischt und mit so viel Essigsäureanhydrid versetzt, daß ein dünner Brei entstand. Nachdem dieses Gemisch einige Minuten mäßig erhitzt worden war, wurde es zwei Minuten stark gekocht, sodaß der größte Teil des Essigsäureanhydrids verflüchtigt wurde. Nach Zusatz von Wasser zu der erkalteten Mischung schied sich das Acetylprodukt ölig aus, wurde aber bald fest. Aus Äthylalkohol, in dem es in der Siedehitze leicht löslich ist, krystallisiert es in farblosen, mikroskopischen, meist

[1] Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Ihre Bestimmung erfolgte in einem mit Schwefelsäure beschickten Kolben in der einfachen Weise, wie sie z. B. im Lehrbuch der organischen Chemie von Meyer und Jacobson, I. Auflage, Bd. I, S. 114, oder in der Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate von Levy und Bistrzycki, 4. Auflage, S. 4—5, geschildert ist.

zu verästelten Aggregaten oder Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 115°. Bistrzycki und Herbst geben 112°–113° an. Der Körper löst sich sehr leicht schon in kaltem Benzol, leicht auch in kochendem Ligroin.

Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung:

0,1470 g Substanz gaben
0,1192 g Silberbromid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{16}Br_2O_2$:
34,51 % Br	34,78 % Br.

Anhydrid, $C_{38}H_{30}O$.

Bei der wiederholten Darstellung des p-Oxytriphenylmethans nach den Angaben von Bistrzycki und Vlekke zeigte sich, daß das erhaltene rohe Methanprodukt nicht ganz einheitlich war, sondern geringe Mengen einer in verdünnter Kalilauge unlöslichen Substanz von höherem Schmelzpunkt enthielt. Um diese Beimengung in größeren Mengen zu erhalten, wurde folgendermaßen verfahren:

5 g Benzhydrol wurden mit der äquimolekularen Menge Phenol (2,6 g) in 25 ccm Benzol gelöst. Zu der siedenden Lösung wurden 2,5 g Zinntetrachlorid portionenweise, unter Umschütteln hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach beendeter Einwirkung noch ungefähr 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die nun braunrote Lösung wurde abgekühlt, mehrmals mit Wasser und sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung im Scheidetrichter gewaschen, von letzterer getrennt und filtriert. Nach dem Verdunsten des Benzols an der Luft hinterblieb eine Krystallmasse, die mit

½-normaler Kalilauge zum Sieden erhitzt wurde, wobei der größte Teil in Lösung ging. Aus dem Filtrat von dem ungelösten Rückstand fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd reines p-Oxytriphenylmethan aus (Schmelzpunkt 110° nach dem Umkrystallisieren aus 50 %-iger Essigsäure).

Der in Kalilauge unlösliche Teil wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure auf porösem Ton getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Der dabei in Form von farblosen, mikroskopischen, zu dichten Aggregaten verfilzten, langgestreckten, flachen Nadeln erhaltene Körper schmolz bei 127,5°. Er war bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol, Äther, Eisessig und Alkohol, bei Siedehitze auch in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich beim gelinden Anwärmen sehr schwer mit grünlichgelber Farbe. In kalter sowie in kochender normaler Kalilauge ist er nur in ganz geringen Spuren löslich.

Die Analyse ergab Zahlen, welche darauf hindeuten, daß ein Körper von der Formel $C_{38}H_{30}O$ vorliegt, den man auffassen kann als entstanden durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen Oxytriphenylmethan (vgl. S. 30):

$$2\,(C_6H_5)_2CH\,.\,C_6H_4OH - H_2O = C_{38}H_{30}O \quad .$$

Analyse der bei 70° getrockneten Substanz:

0,2364 g Substanz gaben
0,7848 g Kohlendioxyd und
0,1340 g Wasser [1].

[1] Die Analysen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Bleichromat im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Gefunden :	Berechnet für $C_{38}H_{30}O$:
90,54 % C	90,83 % C
6,29 % H	5,98 % H

Dieses Anhydrid ist ganz ähnlich mit dem Anhydrid von der Formel $C_{40}H_{34}O$, das Bistrzycki und Vlekke bei der Kondensation von Benzhydrol mit m-Kresol beobachtet haben (S. 27).

Da das neue Anhydrid nur in einer Ausbeute von 8 % der nach der Theorie möglichen Menge erhalten wurde, so wurde versucht, diese durch Abänderung der Kondensationsbedingungen zu erhöhen. Doch führte die Anwendung der doppelten Menge Zinntetrachlorid und vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu keiner größeren Ausbeute. Wurde die Reaktion unter Beibehaltung der anfänglichen Mengenverhältnisse in der Kälte vorgenommen, so ergab sie ebenfalls p-Oxytriphenylmethan und dessen Anhydrid.

Ehe die Konstitution des vorliegenden Anhydrids diskutiert wird, sollen zwei Derivate beschrieben werden, deren Bildung erweist, daß es gleich dem Anhydrid von Bistrzycki und Vlekke (S. 27) eine Hydroxylgruppe enthält.

Monoacetyl-anhydrid, $C_{38}H_{29}.OCOCH_3$.

Das Anhydrid $C_{38}H_{30}O$ läßt sich durch kurzes Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nach der Methode von Liebermann und Hörmann[1] glatt acetylieren. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Durchschütteln des Reaktionsgemisches mit Wasser ab, erstarrt bald und kann nach dem

[1] Ber. **11,** 1619 (1878).

Trocknen auf porösem Ton aus Ligroin umkristallisiert werden, wobei sie sich in zu Drusen vereinigten, zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 128° ausscheidet. Sie ist in der Kälte leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig, noch weniger in Ligroin. Die Analyse des bei 70° getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,1393 g Substanz gaben
0,4480 g Kohlendioxyd und
0,0779 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{40}H_{32}O_2$:
87,71 % C	88,24 % C
6,21 % H	5,88 % H.

Da der Schmelzpunkt der Acetylverbindung mit der Ausgangssubstanz fast identisch ist, schien es erwünscht, zum weitern Nachweis des in letzterer enthaltenen Hydroxyls auch eine Methylierung vorzunehmen. Bistrzycki und Vlekke haben ihr oft erwähntes Anhydrid nicht methyliert. Ich habe daher später (S. 30) die Gelegenheit benutzt, um auch diese Lücke auszufüllen.

Monomethyl-anhydrid, $C_{38}H_{29}(OCH_3)$.

In einem Einschmelzrohr wurden 2 g (1 Mol.) des obigen Anhydrids, 0,5 g (ca. 2 Mol. [1]) gepulvertes Kaliumhydroxyd, 1,5 g (2 Mol.) Methyljodid und wenig Methylalkohol im siedenden Wasserbade ungefähr drei Stunden lang erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Rohrinhalt scheidet sich das Reaktionspro-

[1] Der Wassergehalt des festen Kaliumhydroxyds in Stangen beträgt gewöhnlich etwa 15 %.

dukt sofort in festem Zustande ab. Es wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser ausgewaschen, um das gebildete Jodkalium in Lösung zu bringen. Nach dem Trocknen auf porösem Ton wurde es aus Ligroin umkrystallisiert, woraus es sich in seidenglänzenden, dicht verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 146–147° ausschied. Sie waren in Alkohol selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich, leichter in siedendem Ligroin, während sie von Benzol schon in der Kälte leicht aufgenommen wurden. (Vgl. auch S. 58.)

Analyse des bei 105° getrockneten Produktes:

0,1987 g Substanz gaben
0,6625 g Kohlendioxyd und
0,1134 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{39}H_{32}O$:
90,93 % C	90,70 % C
6,34 % H	6,20 % H.

Die beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen stellen außer Zweifel, daß auch das neue Anhydrid eine Hydroxylgruppe enthält, die sich acetylieren und methylieren läßt. Trotz ihrer Abwesenheit ist das Anhydrid in Alkalilaugen so gut wie unlöslich; kocht man es wiederholt mit normaler Kalilauge aus und säuert die jedesmal erhaltenen Filtrate mit Salzsäure an, so fallen nur ganz minimale Trübungen aus. Allein dieses Verhalten erscheint jetzt nicht mehr so auffallend wie früher, da im Laufe der Zeit ziemlich viele Phenole bekannt geworden sind, die in Alkali unlöslich sind.

Auwers[1] faßt sie als Kryptophenole zusammen. Hier möge auf das von Bistrzycki und Gyr[2] hergestellte p-Oxytriphenyl- p′-tolylmethan hingewiesen werden: dasselbe löst sich zwar in kochender normaler Kalilauge zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten gallertartig erstarrt; fügt man dann aber Wasser hinzu, so geht diese Gallerte — offenbar das Kaliumsalz — allmählich in freies p-Oxytriphenyl-p′-tolylmethan über, das sich als Pulver ausscheidet. Diese hydrolytische Spaltung ist so gut wie vollständig, da die filtrierte, alkalische Mutterlauge beim Ansäuern *kaum getrübt* wird. Auch sonst sind im hiesigen Laboratorium, sogar im Laufe der vorliegenden Arbeit (S. 40, 44, 46, 50, 52) in Alkali schwer oder kaum lösliche Phenole beobachtet worden.

Wenn aber auch die Anwesenheit eines freien Phenolhydroxyls außer Frage steht, so ist es dennoch schwer, sich ein Bild von der Konstitution des Anhydrids zu machen. Zunächst ist es fraglich, ob dasselbe wirklich durch Anhydrisierung von zwei Molekülen *para*-Oxytriphenylmethan entstanden ist. Es wäre ja sehr wohl möglich, daß der Benzhydrolrest bei der Kondensation mit Phenol nicht ausschließlich in die Parastellung, sondern zum Teil auch in die Orthostellung zum Hydroxyl eingegriffen hätte; dann wäre neben dem p- auch o-Oxytriphenylmethan entstanden und dieses hätte sich entweder mit einem zweiten Molekül der Ortho- oder der Paraverbindung anhydrisieren können. Läßt man die angedeutete Isomeriefrage außer Betracht, so kann man folgendes Schema für die Entstehung des Anhydrids aufstellen:

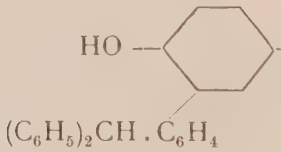
[1] Ber. **39,** 3160 (1906).
[2] Ber. **37,** 660 (1904).

$$(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 - OH + H - C(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_5)_2 =$$

$$\text{I.} \quad (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 - C(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_5)_2 + H_2O \quad .$$

Hiernach würde also ein Austritt eines Phenolhydroxyls mit dem Methanwasserstoffatom eines zweiten Moleküls Oxytriphenylmethan stattfinden. Man kann gegen diese Annahme einwenden, daß eine solche Reaktion eines *Phenol*-hydroxyls bisher nicht bekannt ist [1]. Allein man darf zu ihren Gunsten auch anführen, daß das Wasserstoffatom des Methanrestes leicht beweglich ist und damit (zumal in statu nascendi) vielleicht ausnahmsweise die Reaktion gestattet.

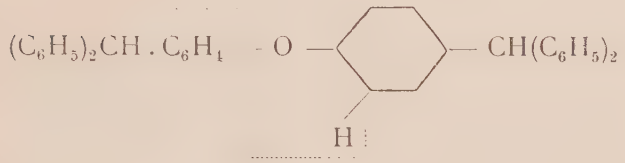
Ebensowohl ist es aber auch denkbar, dass das Hydroxyl eines Moleküls Oxytriphenylmethan mit einem Kernwasserstoffatom des Phenolrestes eines zweiten Moleküls reagiert hat, indem ein Oxydiphenyl-Derivat entstanden ist :



[1] Es darf hier wohl daran erinnert werden, daß ein Phenolhydroxyl des Resorcins geneigt ist, mit dem Wasserstoffatom einer andern Hydroxylgruppe (aus einem zweiten Molekül Resorcin) in Form von Wasser auszutreten, so bei der Bildung von Fluoresceïn oder von Resorcinäther $HOC_6H_4-O-C_6H_4OH$, [Barth und Weidel, Ber. **10**, 1464 (1877)]. Das beweist, daß ein Abtrennen der Hydroxylgruppe vom Benzolring unter Umständen möglich ist.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß als *Zwischen*produkt dieser Reaktion ein Phenoläther

III.



auftritt, der sich alsbald (im Sinne der punktierten Linie) zu dem Oxydiphenylabkömmling (II) umlagert.

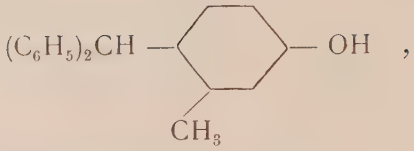
Dagegen läßt sich die — an sich recht plausible — Annahme nicht aufrechterhalten, daß dem in Kalilauge unlöslichen Anhydrid die Formel III zukommt, und daß es sich erst beim Acetylieren oder Methylieren in ein entsprechend der Formel II gebautes Produkt umlagert. Es wird nämlich gezeigt werden (S. 29), daß die Acetylverbindung des analogen Anhydrids aus m-Kresol bei der Verseifung das Anhydrid *unverändert* zurückergibt.

Eine *sichere* Feststellung der Konstitution des Anhydrids hat sich bisher leider nicht ermöglichen lassen.

Kondensation des Benzhydrols mit m-Kresol.

Anhydrid, $C_{40}H_{34}O$.

Wie schon mehrfach erwähnt, bildet sich bei der Kondensation von Benzhydrol mit m-Kresol neben dem m-Kresyldiphenylmethan :



ein Anhydrid und zwar in einer Ausbeute von ca. 60 %. Mit Rücksicht auf das oben geschilderte Anhydrid (aus Phenol), schien es uns erwünscht, auch dieses leichter zugängliche Anhydrid aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Die Neudarstellung desselben wurde nach Bistrzycki und Vlekke durchgeführt und bestätigte die Richtigkeit der von ihnen gemachten Angaben.

Um festzustellen, ob etwa bei der Bildung dieses Anhydrids das Zinntetrachlorid nicht nur kondensierend, sondern vielleicht auch oxydierend wirke, wurde dieses durch Zinkchlorid ersetzt, wobei gleichzeitig auch das im ersten Falle als Lösungsmittel dienende Benzol ausgeschlossen wurde.

2 g Benzhydrol wurden mit der äquimolekularen Menge m-Kresol (1,2 g) und 3 g fein gepulvertem, wasserfreiem Zinkchlorid zwei Stunden lang in einer Druckflasche im Glycerinbade auf 150° erhitzt. Dem erkalteten Reaktionsgemisch wurde das Produkt mit kaltem Benzol entzogen. Die filtrierte Benzollösung hinterließ beim raschen Abdampfen ein Öl, das aus Ligroin zu krystallisieren versucht wurde. Beim Erkalten der Lösung fiel ein Öl aus, von welchem die Lösung abgegossen wurde; bei längerem Stehen schied sich abermals ein Öl aus, und so mußte das Abgießen der Ligroinlösung mehrere Mal wiederholt werden, bis sich allmählich Krystalle daraus absetzten. Sie wurden nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Kalilauge gekocht, wobei ein Teil in Lösung ging und aus dieser durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt werden konnte;

nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin zeigte er den Schmelzpunkt 123° und erwies sich als identisch mit dem 2-Methyl-4-oxytriphenylmethan.

Der in verdünnter Kalilauge unlösliche Teil wurde aus Eisessig unter Zugabe von etwas Wasser umkrystallisiert und besaß nun den Schmelzpunkt 139,5° des Anhydrids. Somit war der Beweis geliefert, daß das Anhydrid auch in Abwesenheit von Zinntetrachlorid und Benzol entstehen kann.

Ein weiterer ergänzender Versuch mit dem Anhydrid von Bistrzycki und Vlekke bezog sich auf seine Acetylverbindung [1]. Um nämlich ganz sicher zu sein, daß es sich bei der Bildung desselben um die echte Acetylierung einer Hydroxylgruppe, nicht etwa um die Spaltung oder Umlagerung (vgl. S. 27) einer ätherartigen Verbindung handelt, wurde das Acetylanhydrid verseift und das Produkt mit der Ausgangsverbindung (dem Anhydrid) verglichen.

Zu diesem Zweck wurden 2 g desselben mit 50 ccm bei Zimmertemperatur gesättigter alkoholischer Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde der Alkohol fast vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt. Dabei schied sich ein fester, amorpher Körper aus, welcher nach dem Trocknen auf porösem Ton aus Ligroin umkrystallisiert wurde und dann den Schmelzpunkt 139,5° zeigte. Das Anhydrid war also zurückerhalten worden, *ohne selbst eine Spaltung erlitten zu haben*. Danach ist anzunehmen, daß die Acetylierung sich tatsächlich an einem Hydroxyl vollzogen hatte.

[1] Vgl. Vlekke, Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz), 1905, S. 41.

Wenn auch, wie schon oft erwähnt, das Anhydrid sich *neben* dem m-Kresyldiphenylmethan bildet, so folgt daraus nicht ohne weiteres, daß es durch direkte Anhydrisierung desselben entsteht. Um hierüber etwas näheres zu erfahren, wurde ein ganz reines, in warmer, normaler Kalilauge klar lösliches m-Kresyldiphenylmethan (1 g) mit 1 ccm Zinntetrachlorid und 10 ccm Benzol zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nachdem in der angegebenen Weise Zinntetrachlorid und Benzol entfernt waren, wurde das hinterbleibende Öl mit verdünnter Kalilauge erwärmt, wobei ein kleiner Rückstand ungelöst blieb; zweimal aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, schmolz die Verbindung scharf bei 139,5° wie das Anhydrid und behielt diesen Schmelzpunkt auch nach Zusatz von etwas speziell dargestelltem reinem Anhydrid. Man darf daher annehmen, daß das Anhydrid tatsächlich durch Wasserabspaltung aus dem m-Kresyldiphenylmethan gebildet wird, wenn auch die Ausbeute bei letzterm Versuche eine nur sehr geringe war (3 % an einmal umkristallysiertem Produkt). Anscheinend anhydrisiert sich das m-Kresyldiphenylmethan in statu nascendi viel leichter als in fertigem Zustande.

Methylierungsprodukt des Anhydrids aus m-Kresol, $C_{40}H_{33}OCH_3$.

Endlich wurde das Anhydrid aus m-Kresol noch methyliert, ein Versuch, den Vlekke nicht ausgeführt hatte.

2 g Anhydrid wurden mit 1 g fein gestoßenem Kaliumhydroxyd, 3 g Methyljodid und wenig Methylalkohol in einer Einschlußröhre vier Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde

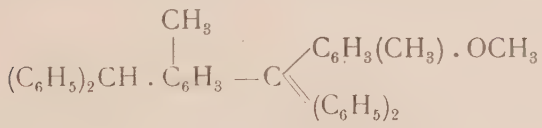
das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, wobei es zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und nach dem Trocknen auf porösem Ton aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. So wurden farblose, schön ausgebildete, verhältnismäßig große, rhombenförmige Täfelchen vom Schmelzpunkt 121-122° erhalten. Sie sind in siedendem absolutem Äthylalkohol ziemlich leicht löslich, leicht löslich dagegen schon in kaltem Benzol oder Äther.

Analyse der bei 70° getrockneten Verbindung :

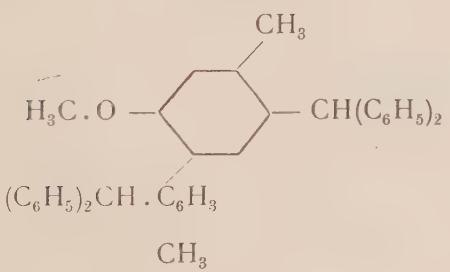
0,1985 g Substanz gaben
0,6560 g Kohlendioxyd und
0,1217 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{41}H_{36}O$:
90,13 % C	90,44 % C
6,81 % H	6,62 % H.

Ist eine der auf (S. 26) entwickelten Anschauungen über die Konstitution des Anhydrids aus Phenol richtig, so kommt dem obigen Methylderivat eine der beiden folgenden Formeln zu :

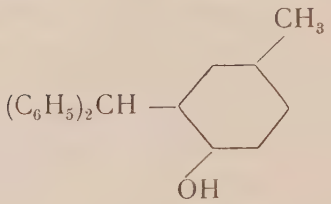


oder



Kondensation von Benzhydrol mit p-Kresol.

3-Methyl-6-oxytriphenylmethan,



Die Kondensation von Benzhydrol mit p-Kresol ließen Bistrzycki und Vlekke sowohl bei Gegenwart von Zinntetrachlorid oder Zinkchlorid in Benzollösung vor sich gehen, wie auch unter Verwendung von Zinkchlorid ohne Lösungsmittel. In allen Fällen erhielten sie ein gut krystallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 127°, dessen Analyse zwar die erwarteten Zahlen gab, das sich aber trotzdem als nicht einheitlich erwies, sondern durch Kalilauge in einen darin (schwer) löslichen und einen unlöslichen Anteil gespalten werden konnte. Die nähere Charakterisierung dieser beiden Komponenten stand bisher noch aus. Sie soll im Folgenden gegeben werden.

Zu diesem Zweck wurden 2 g Benzhydrol mit 1,2 g p-Kresol und 3 g fein gepulvertem wasserfreiem Zinkchlorid [1] in einer Druckflasche zwei Stunden in einem Ölbade auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit kaltem Benzol aufgenommen. Die erhaltene filtrierte Lösung ließ man an der Luft eindunsten. Die dabei hinterbleibende Krystallmasse

[1] Auch Zinntetrachlorid in Benzollösung ist anwendbar (vgl. S. 20 und 40).

wurde aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Sie erwies sich als sehr schwer löslich in Kalilaugen von verschiedenen Konzentrationen. Da sie in doppelt-normaler Kalilauge die verhältnismäßig größte Löslichkeit zeigte, so wurde sie zur Reinigung mit einem großen Überschuß derselben bis zum Sieden erhitzt, wobei sie nur zum Teil in Lösung ging. Das aus dem alkalischen Filtrat mit Salzsäure gefällte und aus Benzol-Ligroin umkrystallisierte Produkt erweicht von 131° an und schmilzt bei 133-134°. Der Schmelzpunkt differiert somit um 7° gegenüber dem von Vlekke ermittelten. Der Körper krystallisiert aus Benzol, auf Zusatz von viel Ligroin, in großen, farblosen Krystallwarzen, die aus kleinen Prismen von wetzsteinähnlicher Form bestehen, und die sich an den Wandungen des Gefäßes fest ansetzen. Er ist bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol oder Äther, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Ligroin.

Analyse des bei 90° getrockneten Körpers:

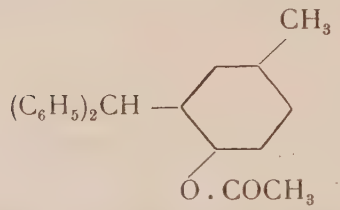
0,2160 g Substanz gaben
0,6921 g Kohlendioxyd und
0,1300 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
87,39 % C	87,59 % C
6,69 % H	6,57 % H.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung des erwarteten Oxymethans, für dessen Vorliegen auch die Löslichkeit in Kalilauge spricht. Daß der Benzhydrolrest in die Orthostellung zum Phenolhydroxyl eingegriffen hat, ist nicht zu bezweifeln, da die Parastellung ja besetzt war.

Das in Kalilauge unlösliche, abfiltrierte Produkt ist noch nicht einheitlich, es enthält vielmehr neben einem anhydridartigen Körper noch mehr oder weniger erhebliche Mengen des oben beschriebenen Oxymethans, das wegen seiner großen Schwerlöslichkeit auch bei wiederholtem Auskochen nicht vollständig in Lösung geht.

3-Methyl-6-acetoxytriphenylmethan,



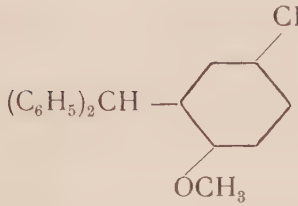
Zur näheren Charakterisierung wurde das 3-Methyl-6-oxytriphenylmethan acetyliert und methyliert. Die Acylierung erfolgte mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (vergl. S. 19). Das Rohprodukt wurde aus 75 %-iger Essigsäure umkrystallisiert, wobei es sich als Öl ausschied, welches in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Der Körper wurde in mikroskopischen, oft zu verästelten Aggregaten vereinigten Prismen erhalten, welche nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 80–82° schmolzen. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Äthylalkohol, Eisessig, Aceton, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Ligroin, etwas schwerer in Methylalkohol und Petroläther.

Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung:

0,1960 g Substanz gaben
0,5978 g Kohlendioxyd und
0,1152 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$:
83,18 % C	83,54 % C
6,53 % H	6,33 % H.

3-Methyl-6-methoxytriphenylmethan,



2 g 3-Methyl-6-oxytriphenylmethan wurden mit 1 g gepulvertem Kaliumhydroxyd, 3 g Methyljodid und wenig Methylalkohol in einer Einschlußröhre 4 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich beim Erkalten in festem Zustande ab. Es wurde mit Wasser gewaschen, auf porösem Ton getrocknet und aus Methylalkohol zweimal umkrystallisiert, wobei es sich in Form von glänzenden, mikroskopischen, flachen Prismen oder Täfelchen ausschied, welche unzersetzt bei 111°–112° schmolzen. In der Kälte ist der Körper sehr leicht löslich in Benzol, weniger leicht in Ligroin, noch etwas weniger in Alkohol. (Vergl. auch S. 61.)

Zur Analyse wurde er bei 70° getrocknet.

0,1912 g Substanz gaben
0,6112 g Kohlendioxyd und
0,1223 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{20}O$:
87,18 % C	87,50 % C
7,11 % H	6,94 % H.

Anhydrid aus p-Kresol, $C_{40}H_{34}O$.

Wie schon erwähnt (S. 32), bildet sich bei der Kondensation von Benzhydrol mit p-Kresol nicht nur das in Kalilauge sehr schwer lösliche 3-Methyl-6-oxytriphenylmethan, sondern daneben, und zwar in geringer Menge, auch ein in Kalilauge unlösliches Anhydrid. Wegen der sehr geringen Löslichkeit des 3-Methyl-6-oxytriphenylmethans in doppeltnormaler Kalilauge läßt sich das Anhydrid auch durch wiederholtes Auskochen mit dem Alkali nicht völlig vom Oxymethan befreien. Um das Anhydrid zu isolieren, wurde das Rohprodukt der Kondensation in Benzol-Ligroin gelöst und durch allmähliches Verdunsten des Lösungsmittels zum Kristallisieren gebracht. Im Rückstand konnte man deutlich zweierlei Kristallformen unterscheiden : das 3-Methyl-6-oxytriphenylmethan, welches sich, wie schon erwähnt, in farblosen, an den Wandungen des Gefäßes fest ansitzenden Kristallwarzen ausschied, und das obige Anhydrid, welches in dünnen, vierseitigen Blättchen kristallisierte. Letztere wurden (eventuell mit der Lupe) herausgelesen und zweimal aus Benzol-Ligroin umkristallisiert. So wurden recht große, farblose Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 187° lag [1].

Die kristallographische Untersuchung des Körpers verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Weber, Assistenten am hiesigen mineralogischen Institute, der folgendes festgestellt hat :

« Die goniometrische Messung der ziemlich großen Kristalle ergab ihre Zugehörigkeit zum rhombischen System. Der gekrümmten Flächen wegen wurde von

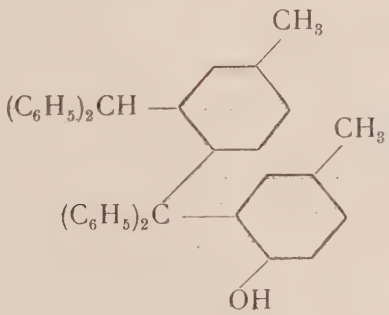
[1] Eine andere Art der Trennung wird Seite 39 beschrieben.

der Berechnung des Achsenverhältnisses Umgang genommen. Beobachtet wurden das Makro- und Brachypinakoid und ein Doma. Eine obere und die dazu parallele untere Fläche dieses letztern sind in den vorgelegten Krystallen stark, die beiden andern nur schwach entwickelt ; die Krystalle gewinnen dadurch einen ausgeprägten monoklinen Habitus. In der gleichen Zone liegen noch vier andere, stark gebogene Flächen eines gleichgelegenen Domas. Eine rasche optische Prüfung bestätigte die Zugehörigkeit zum rhombischen System. »

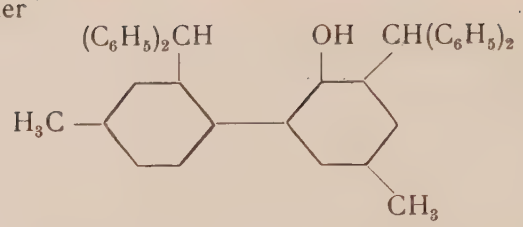
Der Körper ist bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol und Äther, schwer dagegen in Ligroin ; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich beim Anwärmen nur wenig und zwar mit grünlich-gelber Farbe. In Kalilauge ist er so gut wie unlöslich.

Die Ausbeute betrug leider nur 5 % der theoretisch möglichen ; sie konnte, wenn auch nur wenig, gesteigert werden, wenn man die Kondensation von Benzhydrol mit p-Kresol in Benzollösung mittels Zinntetrachlorid durchführte.

Mit Rücksicht auf die Erörterungen über die Konstitution des Oxydiphenylmethan-Anhydrids (S. 26) kann man dem vorliegenden Körper eine der folgenden Formeln zuschreiben :



oder



Die Analyse [1] des bei 75° getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,1749 g Substanz gaben
0,5787 g Kohlendioxyd und
0,1000 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{40}H_{34}O$:
90,24 % C	90,56 % C
6,35 % H	6,41 % H.

Monoacetylprodukt des Anhydrids aus p-Kresol, $C_{40}H_{33}O.COCH_3$.

Der Erwartung entsprechend, ließ sich das eben beschriebene Anhydrid mit Leichtigkeit acetylieren. Das Rohprodukt erstarrt bald und kann nach dem Trocknen auf porösem Ton aus Ligroin umkrystallisiert werden. Es scheidet sich dabei in Form von kleinen, seidenglänzenden Prismen ab, die bei 186–187° schmelzen, also wieder (vergl. S. 23) bei derselben Temperatur wie das Anhydrid selbst. Eine Mischung beider Körper schmolz indessen unscharf bei 160°. Aus Methylalkohol krystallisiert das Acetylprodukt in büschelartig angeordneten Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. In kal-

[1] Im Platinschiffchen ausgeführt.

tem Benzol ist es leicht löslich, in Methylalkohol sogar in der Hitze ziemlich schwer.

Analyse [1] der bei 75° getrockneten Verbindung:

0,1259 g Substanz gaben
0,4050 g Kohlendioxyd und
0,0727 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{42}H_{36}O_2$:
87,73 % C	88,11 % C
6,42 % H	6,29 % H.

Da die Trennung des Anhydrids vom 3-Methyl-6-oxytriphenylmethan durch Aussuchen der Krystalle (S. 36) schwierig und zeitraubend ist, so wurde zur Reindarstellung des Acetylproduktes ein anderer Weg eingeschlagen, bei welchem das Isolieren des Anhydrids überflüssig wird:

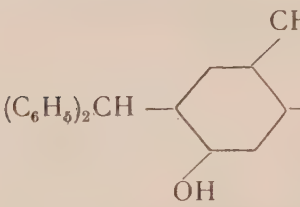
Das bei der Kondensation von Benzhydrol mit p-Kresol erhaltene Rohprodukt wurde direkt einer Acetylierung unterworfen. Die nach der Zersetzung des überschüssigen Acetanhydrids mit Wasser in festem Zustande ausgeschiedenen beiden Acetylverbindungen wurden mit 75 %-iger Essigsäure erhitzt, wobei das 3-Methyl-6-acetoxytriphenylmethan zum größten Teil in Lösung ging und beim Erkalten daraus krystallisierte. Der in 75 %-iger Essigsäure ungelöst gebliebene Teil wurde nach dem Trocknen zweimal aus Ligroin umkrystallisiert und so rein mit dem Schmelzpunkt 186-187° erhalten.

Die Untersuchung wandte sich nun den Kondensationen des Benzhydrols mit den drei Xylenolen zu.

[1] Im Platinschiffchen ausgeführt.

Kondensation des Benzhydrols mit o-Xylenol.

3,4-Dimethyl-6-oxytriphenylmethan,



.

5 g Benzhydrol (1 Mol.) und 3,3 g sogenanntes « o »-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4$) (1 Mol.) wurden in 25 ccm Benzol gelöst und 2 ccm Zinntetrachlorid in der Siedehitze hinzugefügt. Die Reaktion stellte sich stürmisch ein und war nach wenigen Minuten beendet. Die braun gefärbte Benzollösung wurde nun noch ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, sodann abgekühlt, zur Entfernung von etwa nicht in Reaktion getretenem o-Xylenol und Zinntetrachlorid mehrmals mit Wasser und einmal mit verdünnter Natriumcarbonatlösung im Scheidetrichter gewaschen, von letzterer getrennt und filtriert. Das Benzol ließ man endlich an der Luft verdunsten. Die dabei resultierende gelbliche Krystallmasse wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Der Körper schied sich dabei in Form von glänzenden, gewöhnlich zu kugeligen Massen vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 110° aus. Er kann auch aus Eisessig und wenig Wasser krystallisiert werden und besitzt dann den gleichen Schmelzpunkt. Anders verhielt sich die Verbindung beim Umkrystallisieren aus Benzol. Sie schied sich dabei in rhombischen Prismen aus, welche oft in Kombination mit einer Protopyramide und einem

Orthodoma auftraten, schmolz aber jetzt bei 90–92°, was natürlich vermuten ließ, daß die Substanz mit Benzol krysallisiert. Die nähere Untersuchung zeigte, daß je zwei Moleküle der Substanz ein Molekül Krystall-Benzol enthielten.

0,5330 g Substanz verloren bei 100°
0,0640 g an Gewicht.

Gefunden :	Berechnet für $2\,C_{21}H_{20}O + C_6H_6$:
12,00 % Benzol	11,92 % Benzol.

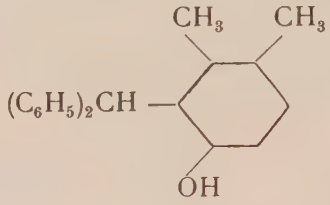
Die benzolfreie Verbindung schmolz wieder bei 110°.

Die Ausbeute an gereinigtem Produkt ist sehr gut. Der benzolfreie Körper ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, ziemlich schwer dagegen in kaltem Ligroin. Er färbt beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure diese grünlich gelb.

In normaler Kalilauge ist er selbst beim Erwärmen sehr schwer löslich (um etwa 0,1 g zu lösen, müßte man ca. ½ l der letzteren anwenden). Auch von Kali- oder Natronlauge anderer (größerer oder geringerer) Konzentration wurde der vorliegende o-Xylenol-Abkömmling ganz auffallend schwer aufgenommen, und auch eine normale Lösung von Lithiumhydroxyd löste ihn nur schwer auf. Ähnliches gilt von den Isomeren aus m- oder p-Xylenol (vergl. S. 44 u. 46). Man kann im ganzen sagen, daß die Xylenolderivate in den Alkalilaugen noch schwerer löslich sind, als die Oxymethane aus m- oder p-Kresol (S. 27 bezw. 32).

Anhydridartige Verbindungen konnten bei den Xylenolderivaten nicht isoliert werden. Sollten sie in geringer Menge entstanden sein, so würden sie durch Alkalilauge von den entsprechenden Oxymethanen kaum zu trennen sein, eben wegen der Schwerlöslichkeit der letzteren.

Bei dieser Kondensation war die Bildung eines p-Oxymethans ausgeschlossen, weil die p-Stellung zum Phenolhydroxyl besetzt ist. Die Formel



für das Kondensationsprodukt erscheint zwar nicht ganz unmöglich, ist jedoch sehr viel weniger wahrscheinlich als die Formel der Überschrift, da jene ein benachbartes Tetrasubstitutionsprodukt des Benzols vorstellen würde und sich solche Produkte bei Kondensationen bekanntlich nicht leicht bilden [1].

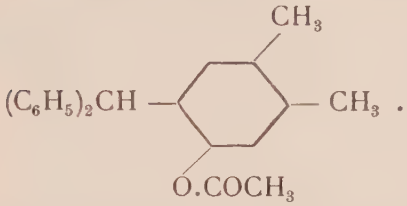
Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers:

0,1970 g Substanz gaben
0,6338 g Kohlendioxyd und
0,1281 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O$:
87,74 % C	87,50 % C
7,22 % H	6,94 % H.

[1] Vgl. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, I. Aufl., Bd. II, S. 404.

3,4-Dimethyl-6-acetoxytriphenylmethan,



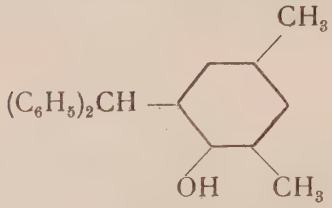
2 g 3,4-Dimethyl-6-oxytriphenylmethan wurden mit 2 g entwässertem und fein gepulvertem Natriumacetat und 10 ccm Essigsäureanhydrid etwa 5 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse mit kaltem Wasser durchgeschüttelt. Schon nach kurzer Zeit wurde das anfänglich ölig ausgeschiedene Produkt krystallinisch. Es wurde dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf porösen Ton gestrichen und aus Ligroin umkrystallisiert. So wurden farblose Täfelchen, die oft prismatisch ausgebildet waren, erhalten. Sie zeigten den Schmelzpunkt 124° und erwiesen sich als bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol, weniger in Äther und Eisessig, noch schwerer in Ligroin.

0,2076 g bei 80° getrockneter Substanz gaben
0,6346 g Kohlendioxyd und
0,1288 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2$:
83,37 % C	83,63 % C
6,89 % H	6,67 % H.

Kondensation des Benzhydrols mit m-Xylenol.

3,5-Dimethyl-6-oxytriphenylmethan,



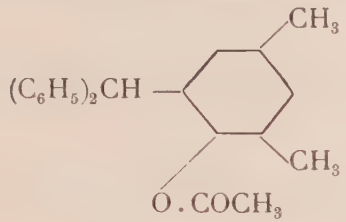
Die Kondensation mit dem «m»-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4$) wurde genau wie beim o-Xylenol (S. 40) durchgeführt. Das nach dem Verdunsten des Benzols zurückgebliebene gelbliche Öl wurde durch Reiben zum Erstarren gebracht. Das Rohprodukt krystallisiert aus Ligroin-Benzol in großen Krystallwarzen, bestehend aus flachen Prismen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 104–105°, welche an den Wandungen des Gefäßes fest ansitzen.

Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Ligroin. In Alkalilaugen ist er wieder sehr schwer löslich.

0,1970 g bei 80° getrockneter Substanz gaben
0,6306 g Kohlendioxyd und
0,1262 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{20}O$:
87,30 % C	87,50 % C
7,12 % H	6,94 % H.

3,5-Dimethyl-6-acetoxytriphenylmethan,



Die Acetylierung des 3,5-Dimethyl-6-oxytriphenylmethans vollzieht sich ganz normal. Das Rohprodukt krystallisiert aus Ligroin in farblosen, dichten Aggregaten von Täfelchen, die an den Glaswandungen fest anhaften und unzersetzt bei 139–140° schmelzen. Sie sind in der Kälte leicht löslich in Benzol, weniger in Äther und Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, noch schwerer in Ligroin.

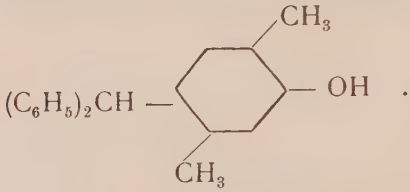
Die Analyse der bei 90° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0,2000 g Substanz gaben
0,6130 g Kohlendioxyd und
0,1224 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2$:
83,59 % C	83,63 % C
6,80 % H	6,67 % H.

Kondensation des Benzhydrols mit p-Xylenol.

3,6-Dimethyl-4-oxytriphenylmethan,



Die Kondensation mit p-Xylenol wurde wieder ganz ähnlich wie die mit o-Xylenol ausgeführt.

Es wurden 5 g Benzhydrol, 3,3 g « p »-Xylenol (CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 4 : 2), 25 ccm Benzol und 2 ccm Zinntetrachlorid verwendet. Die Reaktion stellte sich wiederum sehr stürmisch ein und war nach einigen Minuten zu Ende ; darauf wurde die Benzollösung noch 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und weiter in der auf Seite 40 beschriebenen Weise behandelt. Das nach dem Verdunsten des Benzols zurückgebliebene gelbliche Öl wurde durch Reiben zum Erstarren gebracht. Das Rohprodukt krystallisiert sowohl aus Ligroin wie auch aus Äthylalkohol in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 112,5-113,5°.

Die Ausbeute war auch hier sehr gut. Die Substanz ist in der Kälte leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, und Eisessig, weniger in Ligroin. Sie löst sich auch und zwar etwas weniger schwer als die Isomeren in einem reichlichen Überschuß von kochender ½-normaler Kalilauge. Auch diese Verbindung färbt, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, letztere grünlich-gelb.

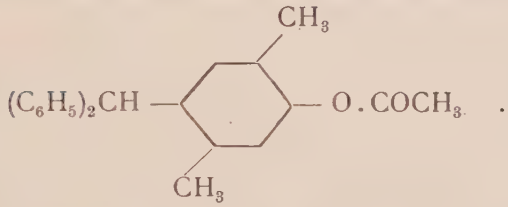
Zur Analyse wurde sie bei 80° getrocknet :

0,1903 g Substanz gaben
0,6094 g Kohlendioxyd und
0,1228 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{20}O$:
87,34 % C	87,50 % C
7,17 % H	6,94 % H.

Die angenommene Konstitutionsformel stützt sich auf die Seite 42 angegebene Erwägung.

3,6-Dimethyl-4-acetoxytriphenylmethan,



Die Acetylierung wurde, wie Seite 19 geschildert, ausgeführt; sie verläuft ganz glatt. Das bald fest werdende Rohprodukt wurde beim Umkrystallisieren aus Ligroin in glänzenden, kleinen, verhältnismäßig dicken, abgestumpften, schön ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 163–164° erhalten.

Sie sind in der Kälte leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Aceton, sehr schwer dagegen in absolutem Alkohol und Ligroin.

0,2093 g Substanz (getrocknet bei 100°) gaben
0,6424 g Kohlendioxyd und
0,1282 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2$:
83,71 % C	83,63 % C
6,81 % H	6,67 % H.

Einwirkung von Triphenylcarbinol auf die drei Kresole.

Die erwähnte große Schwerlöslichkeit der vorstehend beschriebenen m- und p-Kresol- sowie der drei Xylenolderivate in Alkalilauge ist ohne Zweifel von einem gewissen Interesse, zumal, wenn man berücksichtigt, daß das o-Kresolderivat nach Vlekke in Alkali leicht löslich ist, was ein Kontrollversuch (mit warmer normaler Kalilauge) bestätigte. Demnach scheint die Stellung der Methylgruppe einigen Einfluß auf diese Erscheinung zu haben. Auch beim p-Oxytetraphenylmethan von v. Baeyer und Villiger[1] und dem p-Oxytriphenyl-p'-tolyl-methan von Bistrzycki und Gyr[2] scheinen Verschiedenheiten hinsichtlich der Löslichkeit in wässerigem Alkali zu bestehen. v. Baeyer und Villiger sagen bezüglich des ersten Körpers: « Versetzt man die ätherische Lösung mit Kalilauge, so scheiden sich Nadeln des in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Kaliumsalzes ab. » Bistrzycki und Gyr, die das gleiche p-Oxytetraphenylmethan später untersuchten, bemerken darüber: « Es erwies sich als kaum löslich in wässerigen Alkalien. Sein Natriumsalz erhielten wir in Form schöner Nadelbüschel, als wir die ätherische Lösung des Phenolkörpers mit Natriumäthylat und einigen Tropfen Wasser versetzten. Es wird, abfiltriert und mit kaltem Wasser versetzt, leicht und vollständig hydrolysiert .» — Als sie das entsprechende Acetylprodukt durch einstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge

[1] Ber. **35**, 3018 (1902).
[2] Ber. **37**, 660 (1904).

verseiften, schied sich auf Zugabe von Wasser zu der Lösung das Kaliumsalz als kleisterähnliche Masse aus, die sich weder filtrieren, noch mit Wasser auswaschen ließ. Das Salz wurde durch kaltes Wasser langsam, durch heißes rasch hydrolysiert.

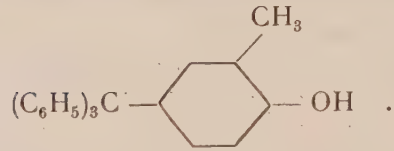
Bei ihrem Oxytriphenyltolylmethan beobachteten die letztgenannten Autoren folgendes :

« Die Verbindung löst sich in kochender normaler Kalilauge zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten gallertartig erstarrt. Fügt man dann Wasser hinzu, so geht diese Gallerte — offenbar das Kaliumsalz — in freies p-Oxytriphenyl-p'-tolylmethan über, das sich als Pulver ausscheidet. Diese hydrolytische Spaltung erfolgt in der Kälte allmählich, beim Erwärmen rasch ; sie ist so gut wie vollständig, da die filtrierte, alkalische Mutterlauge beim Ansäuern kaum getrübt wird. Auch auf Zusatz eines geringen Überschusses von Natriumäthylat zu der absolut-alkoholischen Lösung der Substanz fällt kein festes Natriumsalz aus ; durch Zusatz von Wasser erfolgt Abscheidung der unveränderten Substanz. Ebensowenig konnte auf dem von v. Baeyer und Villiger eingeschlagenen Wege, nämlich durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Kalilauge (bezw. Natriumäthylat und wenigen Tropfen Wasser), ein festes Salz erhalten werden. »

Danach dürfte dem letzteren Homologen des Oxytetraphenylmethans eine größere Löslichkeit zukommen als diesem selbst. Es schien daher nicht unerwünscht, die analogen Verhältnisse bei den drei Methyloxytetraphenylmethanen zu untersuchen, die sich voraussichtlich aus Triphenylcarbinol und den drei Kresolen erhalten ließen nach dem Verfahren, das v. Baeyer und Villiger vom Triphenylcarbinol und Phenol aus zum p-Oxytetraphenylmethan geführt hatte.

Kondensation des Triphenylcarbinols mit o-Kresol.

3-Methyl-4-oxytetraphenylmethan,



3 g Triphenylcarbinol und 9 g o-Kresol wurden in 90 g Eisessig gelöst und mit 15 g konzentrierter Schwefelsäure allmählich versetzt. Nachdem man die Mischung etwa 60 Stunden sich selbst überlassen hatte, wurde sie in Wasser gegossen, wobei sich eine violett gefärbte, harzige Masse ausschied, die beim Verreiben mit Natronlauge bald erstarrte. Sie wurde abfiltriert, auf porösem Ton getrocknet und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnenen mikroskopischen, farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten, flachen Prismen schmolzen nach kurz verhergehendem Sintern unscharf bei 177°–181°. Durch Umkrystallisieren ließ sich ein schärfer schmelzendes Präparat nicht erhalten, wohl aber durch Verseifung des zugehörigen Acetylprodukts (S. 51).

Die Verseifung wurde in der Art durchgeführt, daß der Acetylkörper (2 g) auf dem Wasserbade mit einer kalt gesättigten alkoholischen Kalilauge (50 ccm) zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt wurde. Hierauf wurde der Alkohol fast vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Dabei schied sich das 3-Methyl-4-oxytetraphenylmethan in fester Form aus. Nach dem

Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es jetzt scharf und unzersetzt zwischen 183 und 184°.

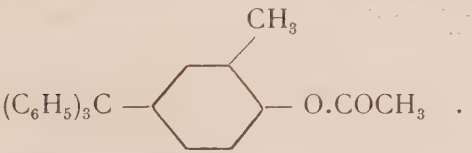
In überschüssiger, kochender normaler Kalilauge ist das o-Kresylderivat nur sehr wenig löslich. Es ist in der Kälte leicht löslich in Benzol oder Äther, schwerer in Alkohol.

Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung:

0,1989 g Substanz gaben
0,6500 g Kohlendioxyd und
0,1150 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{22}O$:
89,13 % C	89,14 % C
6,42 % H	6,28 % H.

3-Methyl-4-acetoxytetraphenylmethan,



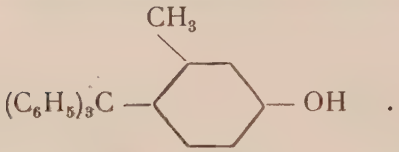
Die Acetylierung des vorstehend beschriebenen Phenols verlief ganz normal. Das Rohprodukt krystallisiert aus Äthylalkohol in farblosen, glänzenden, wohlausgebildeten, kurzen Prismen, welche nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 146–147° schmelzen. Sie sind bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther, schwerer in Eisessig, Alkohol und Ligroin.

0,2008 g bei 110° getrockneter Substanz gaben
0,6303 g Kohlendioxyd und
0,1130 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_2$:
85,61 % C	85,72 % C
6,25 % H	6,12 % H.

Kondensation des Triphenylcarbinols mit m-Kresol.

2-Methyl-4-oxytetraphenylmethan,



Aus der rotbraunen Lösung von 3 g Triphenylcarbinol und 9 g m-Kresol in 90 g Eisessig und 15 g konzentrierter Schwefelsäure beginnen bei Zimmertemperatur nach wenigen Stunden sich Krystalle auszuscheiden. Als diese sich nach etwa 48 Stunden nicht mehr vermehrten, wurde die Mischung in Wasser gegossen, wobei eine teils krystallinische, teils amorphe, schwach violett gefärbte Masse ausfiel. Sie wurde abfiltriert, mehrmals mit verdünnter Kalilauge, in welcher sie fast unlöslich ist, zur Entfernung des nicht in Lösung getretenen m-Kresols behandelt, mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in kleinen, zu kugeligen Massen vereinigten Nadeln, welche bei 210° etwas zusammensintern und bei 213–214° schmelzen.

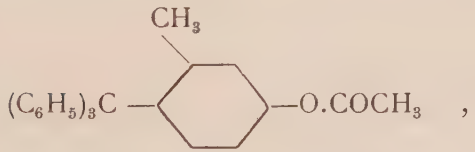
Die Rohausbeute ist quantitativ. Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther, in der Siedehitze in Eisessig leicht löslich, in Ligroin schwer. In heißer normaler Kalilauge ist er nur spurenweise löslich ; filtriert man die

noch warme Suspension und säuert das klare Filtrat an, so tritt eine nur ganz schwache Trübung (Opaleszenz) auf. Beim Schütteln mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure geht der Körper nicht merklich in Lösung, wohl aber beim Erwärmen und zwar mit grün-gelber Farbe.

0,1885 g Substanz (getrocknet bei 80°) gaben
0,6138 g Kohlendioxyd und
0,1085 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{22}O$:
88,81 % C	89,14 % C
6,39 % H	6,28 % H.

2-Methyl-4-acetoxytetraphenylmethan,



wie üblich dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in farblosen, mikroskopischen, oft zu konzentrischen Aggregaten vereinigten, vierseitigen Prismen. Sie schmelzen nach vorhergehendem Erweichen bei 202° und sind bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer selbst in kochendem Alkohol, schwer in siedendem Äther oder Ligroin.

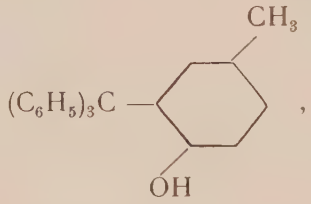
Analyse des bei 75° getrockneten Produktes :

0,1940 g Substanz gaben
0,6073 g Kohlendioxyd und
0,1077 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{28}H_{24}O_2$:
85,38 % C	85,72 % C
6,17 % H	6,12 % H.

Versuch zur Kondensation von Triphenylcarbinol mit p-Kresol.

Zu einem unerwarteten Resultat führten Versuche zur Kondensation des p-Kresols mit dem Triphenylcarbinol. Es entstand nicht das 3-Methyl-6-oxytetraphenylmethan,



sondern *Triphenylmethan*.

Die Kondensation mit dem p-Kresol wurde in der auf Seite 50 angegebenen Weise durchgeführt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser schied sich ein violett gefärbter, harziger Körper aus, welcher durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in zwei Teile zerlegt werden konnte. Der in Kalilauge unlösliche, schneeweiße Körper wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, aus Eisessig krystallisiert und so in Prismen vom Schmelpunkt 92° erhalten. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt betrug 65 % der theoretisch möglichen.

0,1659 g Substanz gaben
0,5665 g Kohlendioxyd und
0,0984 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{16}$:
93,13 % C	93,44 % C
6,59 % H	6,56 % H.

Was den in Kalilauge löslichen Teil des Reaktionsproduktes betrifft, so konnte er mit Salzsäure oder Kohlendioxyd als rötliches, amorphes Pulver wieder ausgefällt werden. Leider ließ sich dieses nicht näher charakterisieren, da es aus keinem der angewandten Lösungsmittel zur Krystallisation gebracht und auch sonst nicht zuverlässig gereinigt werden konnte.

Diese Bildung von Triphenylmethan ist zwar überraschend, steht jedoch nicht mehr ohne Analogie da. Zunächst sei an die Beobachtungen von Bistrzycki und Herbst [1] erinnert, welche fanden, daß der Äthyläther des p-Äthoxytriphenylcarbinols beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid in p-Äthoxytriphenylmethan verwandelt wird (eine Reaktion, die der Dimethyläther des p-Oxytriphenylcarbinols *nicht* zeigt). Es handelt sich hier also um den Ersatz der Äthoxygruppe am Carbinolkohlenstoffatom durch Wasserstoff, vielleicht unter intermediärer Umwandlung derselben in die Hydroxylgruppe (vergl. S. 59 u. 60).

Hierher gehört auch die merkwürdige Reduktion, welche nach Bistrzycki und Mauron [2] die Benzilsäure erleidet, wenn sie bei Gegenwart von Zinntetrachlorid mit gewissen aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Cumol, gekocht wird. Die Säure geht dabei in Diphenylessigsäure über ; letztere entsteht neben tertiären Säuren auch aus Äthylbenzol und n-Propylbenzol, und zwar wird in diesen Fällen die Bildung der Diphenyl-

[1] Ber. **35,** 3135 (1902).
[2] Ber. **40,** 4061 (1907).

essigsäure durch Verdünnung der Reaktionsgemische mit Benzol begünstigt. Der Mechanismus dieser Reaktion konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Noch näher steht der obigen Triphenylmethanbildung die Überführung des Triphenylcarbinols in Triphenylmethan durch Kochen mit Alkohol und Zinkchlorid nach H. Kauffmann und Grombach[1]. Letztere Reaktion hat Kauffmann mit Grombach und I. Fritz[2] auf einige Substitutionsprodukte des Triphenylcarbinols mit Erfolg übertragen, indem statt Chlorzink und Alkohol alkoholische Salzsäure zur Verwendung gelangte.

In dem vorliegenden Falle hat also die Eisessig-Schwefelsäure-Mischung in ähnlicher Weise gewirkt. Anscheinend begegnet die Kondensation des Triphenylcarbinols mit dem p-Kresol gewissen Schwierigkeiten, weil in letzterem die para-Stellung zum Hydroxyl besetzt ist; unter diesen Umständen wird eben das Carbinol anderweitig verändert.

Ein Versuch, der angestellt wurde, um zu sehen, ob das Triphenylcarbinol durch eine Mischung von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure allein (ohne p-Kresol) Triphenylmethan ergeben würde, verlief negativ: *Das Carbinol blieb unverändert.*

[1] Ber. **38**, 2706 (1905).
[2] Kauffmann und I. Fritz, Ber. **41**, 4423 (1908).

Kondensation des Benzhydrols mit Anisol.

4-Methoxytriphenylmethan,

Im Anschluß an die oben erwähnte Kondensation des Triphenylcarbinols mit Phenol haben v. Baeyer und Villiger [1] nach der gleichen Methode das Carbinol mit dem einfachsten Phenoläther, dem Anisol, kondensiert. Dagegen war die Paarung der sekundären aromatischen Alkohole mit einfachen Phenoläthern bisher noch nicht untersucht worden. Die Reaktion scheint bis jetzt überhaupt nur in einem Falle durchgeführt worden zu sein und zwar von Fritsch [2], der aus Michlers Hydrol und m-Äthoxybenzoesäure (bezw. deren Amid, Methylamid oder Dimethylamid) bei der Einwirkung von 90 %-iger Schwefelsäure p-Äthoxytetramethyldiaminotriphenyl-o-carbonsäure erhielt.

Es erschien daher erwünscht, auch das Benzhydrol selbst auf seine Kondensationsfähigkeit mit Phenoläthern zu prüfen.

5 g Benzhydrol wurden mit der äquimolekularen Menge (3 g) Anisol in 25 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 2,5 g Zinntetrachlorid eine halbe Stunde auf einem siedenden Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde zur Entfernung von etwa nicht in Reaktion getretenem Zinntetrachlorid mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, darauf mit verdünnter Natriumcarbonatlösung im Scheidetrichter gewaschen, von

[1] Ber. **35,** 3018 (1902).
[2] Ann. der Chem. **329,** 71 (1903).

letzterem abgehoben und filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Benzol durch rasches Abdampfen entfernt. Das zurückgebliebene Öl erstarrt nach längerem Reiben zu einer gelblichen, vollkommen festen Masse. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigte sich, daß die Substanz nicht einheitlich war, indem ein kleiner Teil sich in Methylalkohol nur äußerst schwer löste.

Der in Methylalkohol leicht lösliche Teil wurde zweimal daraus umkrystallisiert und schmolz dann nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 61–62°, besaß also den gleichen Schmelzpunkt wie das von Bistrzycki mit Herbst[1] und Vlekke[2] dargestellte p-Methoxytriphenylmethan, dessen Bildung erwartet wurde. Auch die Analyse des im Vakuum getrockneten Produktes entsprach dieser Vermutung:

0,1993 g Substanz gaben
0,6414 g Kohlendioxyd und
0,1194 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
87,77 % C	87,59 % C
6,66 % H	6,57 % H.

Der Körper bildet eine körnige Krystallmasse, die unter dem Mikroskop aus abgestumpften, zu Aggregaten vereinigten Prismen bestehend erscheint; er ist beim Schütteln mit kaltem Ligroin ziemlich leicht löslich, ebenso in siedendem Petroläther.

Der in Methylalkohol schwer lösliche Rückstand wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus Ligroin

[1] Ber. **35**, 3137 (1902).
[2] Inaug.-Dissertation, Freiburg, Schweiz (1905), S. 30.

umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 146–147°. Er erwies sich als identisch mit dem Seite 23 beschriebenen *methylierten Anhydrid*.

Die Kondensation konnte auch mit Hilfe von Zinkchlorid ohne Lösungsmittel ausgeführt werden, wobei ebenfalls ein Gemisch der beiden Körper erhalten wurde.

Kondensation des Benzhydrols mit Phenetol.

4-Äthoxytriphenylmethan,

wurde zum ersten Mal durch eine sehr merkwürdige Reaktion von Bistrzycki und Herbst[1] hergestellt. Nach den Angaben von Allen und Kölliker[2] wird der Methyläther des Triphenylcarbinols durch Kochen mit Acetylchlorid in den Essigsäureester des Carbinols übergeführt[3]. Ganz analog entsteht dieser Ester nach Herzig und Wengraf auch aus dem Äthyläther des Carbinols und Essigsäureanhydrid. Auf gleichem Wege wollten Bistrzycki und Herbst den p-Äthoxytriphenylcarbinäthyläther durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in den Essigsäureester des p-Äthoxytriphenylcarbinols, beziehungsweise — bei der vorauszusetzenden

[1] Ber. **35,** 3135 (1902).

[2] Ann. der Chem. **227,** 116 (1885).

[3] Neuerdings gibt Gomberg an, daß bei dieser Reaktion nicht der Ester, sondern Triphenylchlormethan entsteht. Ber. **35,** 1834 (1902).

leichten Verseifbarkeit desselben — in das p-Äthoxytriphenylcarbinol selbst überführen. Sie gelangten hierbei aber ganz wider Erwarten zum p-Äthoxytriphenyl*methan*. Es war also anscheinend eine Äthoxygruppe beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Eisessig oder Acetylchlorid) durch Wasserstoff ersetzt worden.

Zur Sicherstellung dieses exzeptionellen Vorgangs (vergl. S. 55 ff.) reduzierten sie das p-Oxytriphenylcarbinol und äthylierten das dabei entstandene p-Oxytriphenylmethan. Das auf diesem Wege gewonnene p-Äthoxytriphenylmethan war mit dem vorher erhaltenen identisch.

Um jetzt das p-Äthoxytriphenylmethan direkt durch Kondensation von Benzhydrol mit Phenetol darzustellen, wurden 5 g Benzhydrol, 3,4 g Phenetol und 7,5 g fein gepulvertes Zinkchlorid in einer Druckflasche drei Stunden auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit kaltem Benzol digeriert, dieses dann abfiltriert und auf dem Wasserbade verdampft. Das zurückgebliebene Öl wurde mit wenig Ligroin erwärmt, wobei es in Lösung ging. Aus dieser setzten sich bei langsamer Verdunstung Krystalle ab, die fest an den Wandungen des Gefäßes hafteten; die darüber stehende ölige Flüssigkeit wurde abgegossen und die Substanz auf porösem Ton getrocknet. Sie krystallisierte aus Äthylalkohol in feinen, büschelartig angeordneten Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als flache Prismen erwiesen. Die Ausbeute war ziemlich gut (60 %). Sie waren leicht löslich in kaltem Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, schmolzen bei 69° und glichen in jeder Beziehung dem von Bistrzycki und Herbst dargestellten Produkt, für das diese Autoren den Schmelzpunkt 70–71° angegeben haben; die kleine Schmelzpunktsdifferenz ist

ohne Belang. Ein Gemisch beider Präparate wies keine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf.

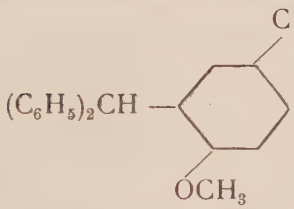
Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung:

0,1975 g Substanz gaben
0,6321 g Kohlendioxyd und
0,1263 g Wasser

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O$:
87,29 % C	87,50 % C
7,11 % H	6,94 % H.

Kondensation des Benzhydrols mit p-Tolylmethyläther.

3-Methyl-6-methoxytriphenylmethan,



Um festzustellen, ob der Benzhydrol auch in die o-Stellung zu einem Alkoxyl eingreifen kann, wurde zum Schluß die Kondensation von Benzhydrol mit p-Tolylmethyläther (gewöhnlich, aber inkorrekt p-Kresolmethyläther genannt) ausgeführt.

5 g Benzhydrol, 3,3 g p-Tolylmethyläther und 7,5 g fein gepulvertes Zinkchlorid wurden zwei Stunden lang in einer Druckflasche auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert. Den Äther ließ man an der Luft verdunsten, die hinterbleibende Kry-

stallmasse wurde nach zweimaliger Krystallisation aus starkem Alkohol in Form von glänzenden, mikroskopischen, flachen Prismen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 111–112° erhalten. Sie waren identisch mit der durch Methylierung des 3-Methyl-6-oxytriphenylmethans dargestellten Substanz (vergl. S. 35).

Die Analyse erwies die erwartete Zusammensetzung:

0,1977 g Substanz gaben
0,6352 g Kohlendioxyd und
0,1280 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O$:
87,63 % C	87,50 % C
7,19 % H	6,94 % H.

Verwendet man zur Kondensation Zinntetrachlorid in Benzollösung, so gelangt man zu einem minder reinen Produkt, das nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt werden kann, wobei die Ausbeute sehr mangelhaft wird. Hierbei wurde ein Nebenprodukt beobachtet, welches in 96 %-igem Alkohol sehr schwer löslich war. Es krystallisierte aus Ligroin in Rhomboedern vom Schmelzpunkt 186°. Höchst wahrscheinlich liegt in ihm das Monomethylprodukt des Seite 36 beschriebenen Anhydrids $C_{40}H_{34}O$ aus p-Kresol vor. Leider reichte die erhaltene Menge zur Analyse nicht hin.

LEBENSLAUF.

Am 9. November 1884 wurde ich, Theodor Seeberg, in Tuckum (Kurland) als Sohn des Fabrikanten Andreas Seeberg und seiner Gattin Anna, geb. Seeberg, geboren. Ich gehöre der lutherischen Konfession an. Vom Jahre 1891 bis 1901 besuchte ich anfangs das Progymnasium und darauf die Privatrealschule meiner Heimatstadt. 1901 trat ich in die Selekta des Sergiuschen Real-Gymnasiums in Pleskau ein und erhielt daselbst am 30. Mai 1902 das Maturitätsdiplom. Hierauf studierte ich drei Jahre Chemie am Polytechnikum zu Riga und zwei Jahre an der Universität Leipzig, woselbst ich am 25. April 1907 das Verbandszeugnis erhielt. Im Sommer desselben Jahres beschäftigte ich mich mit technischen Analysen in einem Privatlaboratorium zu München. Im Oktober 1907 bezog ich die Universität Freiburg (Schweiz). Hier wurde ich im Oktober 1908 zum Assistenten am I. Chemischen Laboratorium ernannt und verblieb in dieser Stellung ein Jahr. Die mündliche Prüfung zur Erlangung der Doktorwürde bestand ich am 9. Juli 1910.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

Bischoff †, Buchholz, Doss, Lutzen, Meder, Segel †, Walden in Riga.

Eulenburg, Hantzsch, Lockemann, Ostwald, Rassow, Stobbe, Wundt, Lamprecht in Leipzig.

Baumhauer, Bistrzycki und v. Kowalski in Freiburg.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.